

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 May 2001 (18.05.01)	
International application No. PCT/EP00/07980	Applicant's or agent's file reference PD-6235
International filing date (day/month/year) 16 August 2000 (16.08.00)	Priority date (day/month/year) 18 September 1999 (18.09.99)
Applicant RITTER, Günter	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
29 March 2001 (29.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Olivia TEFY
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

MANSMANN, Ivo
Gödecke AG
Mooswaldallee 1
D-79090 Freiburg
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 21 March 2002 (21.03.02)	
Applicant's or agent's file reference PD-6235	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP00/07980	International filing date (day/month/year) 16 August 2000 (16.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant
 ☐ the inventor
 ☐ the agent
 ☐ the common representative

Name and Address TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH BAENSCH GMBH Herrenteich 78 D-49324 Melle Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person
 ☒ the name
 ☒ the address
 ☐ the nationality
 ☐ the residence

Name and Address TETRA GMBH Herrenteich 78 D-49324 Melle Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des C. lombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Dorothee MÜLHAUSEN Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

6235
PCT

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

MANSMANN, I.
GÖDECKE AG
Mooswaldallee 1
D-79090 Freiburg
ALLEMAGNE

Patentwesen

Eing.: 18. Jan. 2002

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum

(Tag/Monat/Jahr)

17.01.2002

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

PD-6235

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP00/07980

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
16/08/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
18/09/1999

Anmelder

TETRA WERKE

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Zoglauer, H

Tel. +49 89 2399-8051



Handwritten signature/initials

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 21 JAN 2002

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PD-6235	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07980	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 18/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C02F1/68		
Anmelder TETRA WERKE		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 29/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Borello, E Tel. Nr. +49 89 2399 7378 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-23 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-18 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	3,6,7,10-13,15,16
	Nein: Ansprüche	1,2,4,5,8,9,14,17,18
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	3,6,7,10-13,15,16
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-18
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung.

- 1.) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:
D1: Beileger zu dem Produkt "CENTRUM". Dieses Nahrungsergänzungsmittel wurde von der Firma Whitehall-Much im April 1997 auf den deutschen Markt gebracht. D1 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.
D2: DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-164998 XP002154295 NOBEOKA TAKAYUKI ET AL.: 'Bait for fish raising' & JP 61 096959 A (TOKURA KK), 15. Mai 1986 (1986-05-15) D2 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.
D3: DE 296 17 181 U (BAENSCH TETRA WERKE) 20. Februar 1997 D3 entspricht dem Dokument WO9734838, das im internationalen Recherchenbericht entgegeng gehalten wurde.
D4: DE 197 04 953 A (BAENSCH TETRA WERKE) 13. August 1998 D4 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.
D5: DE 195 33 994 A (RITTER GUENTER DR) 20. März 1997 D5 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.
- 2.) D1 offenbart (vgl. D1: Zusammensetzung und Zutaten) ein Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - a) Fe-fumarat,
 - b) Lactose, als wasserlösliche N-freie bioabbaubare organische Verbindung
 - c) Ca-D-Pantothenat, als Erdalkalimetallsalz,
 - d) Mg-stearat,
 - e) U.a. B1, B2, B6, B12, Folsäure, Lactose .

Da der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 17 sich nicht von dieser bekannten Zusammensetzung unterscheidet, kann er nicht als neu betrachtet werden (Artikel 33 (2) PCT).
- 3.) Das Dokument D2 offenbart eine Zusammensetzung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) Fe-Citrat,
- b) Citronensäure als wasserlösliche N-freie biologisch abbaubare organische Verbindung,
- c) Ca-Lactat als Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und Ca phosphate.
- e) U.a. Thiamine (Vitamin B1) und Folsäure (Vitamin B9).

D2 beschreibt die Verwendung dieser Zutaten als wäßrige Lösung z.B. für die Fischzucht (vgl. D2: WPI Zusammenfassung).

Da der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 17 und des abhängigen Anspruchs 18 sich nicht von dieser bekannten Zusammensetzung unterscheiden, können sie nicht als neu betrachtet werden (Artikel 33 (2) PCT).

Das gleiche gilt für den Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 und der abhängigen Ansprüche 2, 4, 5, 8, 9, und 14: sie können nicht als neu betrachtet werden (Artikel 33 (2) PCT).

- 4.) Die abhängigen Ansprüche 3, 6, 7, 10-13, 15 und 16 enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf erfinderische Tätigkeit erfüllen.
- 4.1 Der Gegenstand des Anspruchs 6 besteht in der Auswahl einer bestimmten Kombination von Substanzen, die z.B. aus dem Dokument D5 (vgl. D5: Anspruch 3) bekannt sind. Eine solche Auswahl kann jedoch nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn diese Kombination unerwartete Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber der Anwendung anderer Kombinationen derselben Substanzen oder einzelner Substanzen aufweist. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben. Dem Gegenstand des Anspruchs 6 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3)PCT).
- 4.2 Das in den Ansprüchen 10-12 genannte Merkmal "Zusetzen von Mg^{2+} -Salzen" und seine Wirkungen, d.h. die Erhöhung der Gesamthärte, die Korrektur des Ca:Mg Verhältnisses und die pH-Stabilität, sind von D3 (Vgl. D3: Seite 11) und D4 (vgl. D4: Spalte 1 Z. 64-68; Spalte 5 Zeile 26 - 34; Anspruch 13) bekannt: D3 und

D4 beschreiben hinsichtlich des Merkmals "Mg-salz einer organischen Carbonsäure" dieselben Vorteile wie die vorliegende Anmeldung. Dem Gegenstand dieser Ansprüche (10-12) liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3)PCT).

- 4.3 Der Gegenstand der Ansprüche 3, 7, 13, 15 und 16 besteht in der Auswahl der Dosierung: der Konzentrationsbereich der Elemente und die Häufigkeit der Anwendung. Die beanspruchten Werte sind zum Teil von D3 (vgl. D3: Seiten 10, 12 und 14) bekannt. Die anderen Werte, die nicht aus dem verfügbaren Stand der Technik bekannt sind, können jedoch nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn sie unerwartete Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber dem Rest des Bereichs aufweisen. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben: es ist daher zur Zeit nicht ersichtlich, welches technische Problem der Gegenstand der Ansprüche 3, 7, 13 und 15 gegenüber dem Stand der Technik gelöst hat.
- Die Abdeckung des O₂-Bedarfs gemäß Anspruch 16 ist entweder bekannt oder kann keine unerwartete Wirkungen oder Eigenschaften aufweisen.
- Dem Gegenstand der Ansprüche 3, 7, 13, 15 und 16 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3) PCT).

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Nahrungsergänzungsmittel wurde von der Firma Whitehall-Much im April 1997 auf den deutschen Markt gebracht. D1 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/088049

Applicant's or agent's file reference PD-6235	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/07980	International filing date (day/month/year) 16 August 2000 (16.08.00)	Priority date (day/month/year) 18 September 1999 (18.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C02F 1/68		
Applicant TETRA GMBH		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 29 March 2001 (29.03.01)	Date of completion of this report 17 January 2002 (17.01.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-23 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-18 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	3, 6, 7, 10-13, 15, 16	YES
	Claims	1, 2, 4, 5, 8, 9, 14, 17, 18	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	3, 6, 7, 10-13, 15, 16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1.) The following documents are referred to:

D1: Package insert for the product "CENTRUM". This nutritional supplement was launched on the German market by Whitehall-Much in April 1997. D1 was not indicated in the international search report.

D2: DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-164998 XP002154295 NOBEOKA TAKAYUKI ET AL.: 'Bait for fish raising' & JP-A-61 096 959 (TOKURA KK), 15 May 1986 (1986-05-15). D2 was not indicated in the international search report.

D3: DE-U-296 17 181 (BAENSCH TETRA WERKE) 20 February 1997. D3 corresponds to WO-A-97/34838, which is cited in the international search report.

D4: DE-A-197 04 953 (BAENSCH TETRA WERKE) 13 August 1998. D4 was not indicated in the international search report.

D5: DE-A-195 33 994 (RITTER GUENTER DR) 20 March 1997. D5 was not indicated in the international search report.

- 2.) D1 discloses (cf. D1: composition and constituents) a product characterized in that it comprises:
- a) iron fumarate
 - b) lactose as a water-soluble *N*-free biodegradable organic compound
 - c) calcium D-pantothenate as an alkaline-earth metal salt
 - d) magnesium stearate
 - e) *Inter alia*, vitamins B1, B2, B6 and B12, folic acid and lactose.

Since the subject matter of independent Claim 17 does not differ from this known composition, it cannot be considered novel (PCT Article 33(2)).

- 3.) D2 discloses a composition characterized in that it comprises:
- a) iron citrate
 - b) citric acid as a water-soluble *N*-free biodegradable organic compound
 - c) calcium lactate as an alkaline-earth metal salt of an organic carboxylic acid
 - d) calcium phosphate
 - e) *Inter alia*, thiamine (vitamin B1) and folic acid (vitamin B9).

D2 describes the use of these constituents in aqueous solution in, for example, fish breeding (cf. D2: WPI abstract).

Since the subject matter of independent Claim 17 and dependent Claim 18 does not differ from this known composition, it cannot be considered novel (PCT Article 33(2)).

The same conclusion applies to the subject matter of independent Claim 1 and dependent Claims 2, 4, 5, 8, 9 and 14, which cannot be considered novel (PCT Article 33(2)).

4.) Dependent Claims 3, 6, 7, 10-13, 15 and 16 contain no features which, combined with the features of any claim to which they refer, meet the PCT requirements for inventive step.

4.1 The subject matter of Claim 6 consists in the selection of a specific combination of substances which are known from, for example, D5 (cf. D5: Claim 3). However, such a selection may be considered inventive only if this combination yields unanticipated effects or properties compared with other combinations of the same substances or individual substances. Since such effects or properties are not indicated in the application, the subject matter of Claim 6 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

4.2 The feature "addition of Mg^{2+} salts" specified in Claims 10-12 and the effects thereof - that is, increased total hardness, adjustment of the Ca:Mg balance and pH stability - are disclosed by D3 (cf. D3: page 11) and D4 (cf. D4: column 1, lines 64-68; column 5, lines 26-34; Claim 13). D3 and D4 describe the same advantages with respect to the feature "magnesium salt of an organic carboxylic acid" as are listed in the present application. Therefore, the subject matter of Claims 10-12 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

4.3 The subject matter of Claims 3, 7, 13, 15 and 16

consists in the selection of dose level: that is, the concentration range of the elements and the rate of application. The claimed values are disclosed in part by D3 (cf. D3: pages 10, 12 and 14). The remaining values not known from the available prior art may, however, be considered inventive only if they yield unanticipated effects or properties compared with other values in the range. Since such effects or properties are not indicated in the application, the technical problem solved by Claims 3, 7, 13 and 15 compared with the prior art is not at present discernible.

Meeting the O₂ requirement as per Claim 16 is either known or lacks unanticipated effects or properties.

Therefore, the subject matter of Claims 3, 7, 13, 15 and 16 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.2

Nutritional supplement was launched on the German market by Whitehall-Much in April 1997. D1 was not indicated in the international search report.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PD-6235	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 07980	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/09/1999
Anmelder TETRA WERKE		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/68

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 34838 A (TETRA WERKE) 25. September 1997 (1997-09-25) Ansprüche 1-11 -----	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 00/07980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9734838 A	25-09-1997	DE 19611135 A	25-09-1997
		AU 725393 B	12-10-2000
		AU 1878197 A	10-10-1997
		CA 2247346 A	25-09-1997
		CN 1219157 A	09-06-1999
		CZ 9802965 A	14-04-1999
		DE 29617181 U	20-02-1997
		EP 0888252 A	07-01-1999
		HR 970164 A	30-04-1998
		HU 9901815 A	28-09-1999
		JP 2000507154 T	13-06-2000
		NO 984350 A	17-11-1998
		PL 328722 A	15-02-1999

•
•
•

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F1/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 34838 A (TETRA WERKE) 25 September 1997 (1997-09-25) claims 1-11 -----	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2000

Date of mailing of the international search report

15/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9734838 A	25-09-1997	DE 19611135 A	25-09-1997
		AU 725393 B	12-10-2000
		AU 1878197 A	10-10-1997
		CA 2247346 A	25-09-1997
		CN 1219157 A	09-06-1999
		CZ 9802965 A	14-04-1999
		DE 29617181 U	20-02-1997
		EP 0888252 A	07-01-1999
		HR 970164 A	30-04-1998
		HU 9901815 A	28-09-1999
		JP 2000507154 T	13-06-2000
		NO 984350 A	17-11-1998
		PL 328722 A	15-02-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern nal Application No
PCT/EP 00/07981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C02F1/68 C02F1/52 A01K63/04 C02F1/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C02F A01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-164998 XP002154295 NOBEOKA TAKAYUKI ET AL.: "Bait for fish raising" -& JP 61 096959 A (TOKURA KK), 15 May 1986 (1986-05-15) abstract</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-4, 6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2000

Date of mailing of the international search report

13/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Borello, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07981

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1997-435935 XP002154296 & CN 1 115 620 A (YUAN SHENGBIAO), 31 January 1996 (1996-01-31) abstract</p>	1,3,4,6, 8,9
Y	<p>DE 296 17 181 U (BAENSCH TETRA WERKE) 20 February 1997 (1997-02-20) page 1, line 1 -page 2, line 33 page 11 page 14; example 2</p>	1-4,6-9
Y	<p>DE 197 04 953 A (BAENSCH TETRA WERKE) 13 August 1998 (1998-08-13) column 5, line 26 - line 34; claim 13</p>	1-4,6-9
A	<p>DE 195 33 994 A (RITTER GUENTER DR) 20 March 1997 (1997-03-20) page 4, line 20 - line 42; examples 5.4,5.5 claim 3</p>	1
A	<p>GB 1 415 453 A (BAENSCH U) 26 November 1975 (1975-11-26) page 2, line 79 - line 97</p>	1,10
A	<p>WO 96 26905 A (WARNER LAMBERT CO) 6 September 1996 (1996-09-06) page 5, line 1 -page 8, line 18</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07981

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61096959	A	15-05-1986	NONE	
CN 1115620	A	31-01-1996	NONE	
DE 29617181	U	20-02-1997	DE 19611135 A	25-09-1997
			AU 725393 B	12-10-2000
			AU 1878197 A	10-10-1997
			CA 2247346 A	25-09-1997
			CN 1219157 A	09-06-1999
			CZ 9802965 A	14-04-1999
			WO 9734838 A	25-09-1997
			EP 0888252 A	07-01-1999
			HR 970164 A	30-04-1998
			HU 9901815 A	28-09-1999
			JP 2000507154 T	13-06-2000
			NO 984350 A	17-11-1998
			PL 328722 A	15-02-1999
DE 19704953	A	13-08-1998	WO 9834877 A	13-08-1998
			EP 0958246 A	24-11-1999
DE 19533994	A	20-03-1997	NONE	
GB 1415453	A	26-11-1975	DE 2221545 A	15-11-1973
			CH 600752 A	30-06-1978
			DK 144292 B	08-02-1982
			FR 2183248 A	14-12-1973
			NL 7306182 A,C	06-11-1973
			NL 8301242 A,B,	01-08-1983
			SE 436563 B	07-01-1985
WO 9626905	A	06-09-1996	US 5474703 A	12-12-1995
			CA 2213617 A	06-09-1996
			EP 0812303 A	17-12-1997
			JP 11500953 T	26-01-1999

6235
PCT

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/21533 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C02F 1/68 (74) Anwälte: MANSMANN, Ivo usw.; Gödecke AG,
Mooswaldallee 1, D-79090 Freiburg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07980 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AU, BA,
BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE,
GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR,
LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI,
SK, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. August 2000 (16.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 44 799.3 18. September 1999 (18.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH
BAENSCH GMBH [DE/DE]; Herrenteich 78, D-49324
Melle (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RITTER, Günter
[DE/DE]; Im Twehlen 11, D-32257 Bünde (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING WATER QUALITY OF TANK SYSTEMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER WASSERQUALITÄT VON HÄLTUNGSWÄSSERN

(57) Abstract: A method is described for improving water quality or correcting and adjusting important chemical parameters of the water in biological tank systems, such as aquaria (warm, cold, fresh or salt water), garden ponds, carp pools, water gardens and large aquaria (zoos, public aquaria) whereby the following are added to the tank system individually or arbitrarily combined: a) for reduction of phosphate concentration, at least one highly or poorly soluble Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} or Ca^{2+} salt of an organic carboxylic acid, optionally mixed with an organic carboxylic acid; b) for reduction of nitrate concentration or limiting nitrate increase, at least one water soluble N-free biologically degradable organic compound; c) for an increase in carbonate hardness or the HCO_3^- concentration, at least one alkali or earth alkali metal salt of an organic carboxylic acid; d) for an increase in total hardness or the concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} hydrogen carbonates, a mixture of at least one Ca^{2+} and Mg^{2+} salt of organic carboxylic acids and e) for an increase in CO_2 concentration at least one biologically degradable compound and an appropriate single- or multi-component product.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität bzw. Korrektur und Einstellung wichtiger chemischer Wasserparameter von biologischen Haltungssystemen, wie Aquarien (Warmwasser, Kaltwasser, Süßwasser, Salzwasser), Gartenteiche, Koi-Teiche, Aquaterrarien) und Großaquarien (zoos, öffentliche Aquarien), bei welchen man dem Haltungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} - oder Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure; b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung; c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der HCO_3^- -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure; d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -hydrogencarbonaten eine Mischung aus Mindestens einem Ca^{2+} und Mg^{2+} -Salz von organischen Carbonsäuren, und e) zur Erhöhung der CO_2 -Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung zusetzt und ein dabei verwendbares Ein- oder Mehrkomponentenprodukt.

WO 01/21533 A1

Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität von Hälterungswässern

Die Erfindung betrifft einzelne Verfahren zur Verbesserung
der Wasserqualität bzw. Korrektur und Einstellung wichtiger
5 chemischer Wasserparameter von biologischen
Hälterungssystemen unter Verwendung ökologisch neutraler,
chemisch und mikrobiologisch wirkender Wasserzusätze, eine
Kombination mehrerer Verfahren zur Verbesserung der
Wasserqualität in biologischen Hälterungssystemen sowie ein
10 hierbei verwendbares Ein- oder Mehrkomponentenprodukt.

In biologischen Hälterungssystemen, z. B. Aquarien, Aqua-
terrarien und Gartenteichen, kommt es durch die tägliche
Fütterung der darin gehälterten Fische und anderen
Wassertiere zu kumulierenden Veränderungen wichtiger
15 chemischer Wasserparameter und demzufolge zu einer ständigen
Verschlechterung der Wasserqualität. Daraus leitet sich eine
entsprechend reduzierte Lebensqualität der gehälterten Fische
und anderen Wassertiere ab.

Besitzt das Ausgangswasser, z. B. Leitungswasser, eine
20 ausreichende Qualität, so läßt sich durch häufige teilweise
oder vollständige Wasserwechsel einer hälterungsbedingten
Verschlechterung der Wasserqualität entgegenwirken. Die
Prozedur des Wasserwechsels ist für den Aquarianer
umständlich und unbequem, für die gehälterten Fische und
25 anderen Wasserorganismen nicht ohne, z. T. erhebliche
Gefährdung durch unerwünschte Eigenschaften bzw.
Zusammensetzungen des frischen Ausgangswassers, wie
beispielsweise Chlor oder Schwermetalle.

Eine Minimierung der Wasserwechselhäufigkeit und -menge wäre demnach erstrebenswert, wenn es - wie in der vorliegenden Erfindung beschrieben - gelingt, die Verschlechterung der Wasserqualität zurückzudrängen oder zu eliminieren.

- 5 Im einzelnen kommt es in biologischen Hälterungssystemen zu folgenden, die Wasserqualität verschlechternden Veränderungen wichtiger Wasserparameter. Diesen wird teilweise durch bereits bekannte Maßnahmen begegnet.

- 10 A) Ein Beispiel für solche Veränderungen ist der Anstieg der Phosphatkonzentration durch ständigen Eintrag mit dem Futter. Der Phosphatanstieg auf Werte über 10 - 20 mg/l ist nachteilig, da das unerwünschte Algenwachstum durch Phosphat gefördert wird.

Bekannt sind folgende Maßnahmen zur Phosphatreduktion:

- 15 a) Bindung von Phosphat an Al^{3+} - und/oder Fe^{3+} -Oxide (Hydroxidgruppen enthaltende Granulate) die in das Filtersystem eingebracht werden. Nachteilig ist ihre begrenzte Kapazität. Nach ihrer Erschöpfung wird es erforderlich, die Granulate auszuwechseln, was häufig
20 recht umständlich ist. Mißt der Aquarianer nicht regelmäßig den Phosphatgehalt, wird er die Erschöpfung des Materials nicht erkennen und die PO_4^{3-} -Konzentration im Hälterungswasser wird wieder ansteigen, d.h. der Behandlungserfolg dieser Methode ist häufig nur unzurei-
25 chend.
- b) Der Zusatz gelöster anorganischer Al^{3+} - und/oder Fe^{3+} -Salze führt bei regelmäßiger Anwendung ebenfalls zur Senkung der PO_4^{3-} -Konzentration. Nachteile dieses Verfahrens sind:

- Hohe Fischtoxizität der gelösten anorganischen Al^{3+} - und Fe^{3+} -Salze,
- Anreicherung des Wassers mit Anionen, wie z. B. Chlorid und Sulfat,
- 5 - Reduktion der Carbonathärte, des HCO_3^- -und CO_3^{2-} -Gehaltes und damit
- Verringerung der Pufferkapazität,
- Senkung des pH-Niveaus und Gefahr des Säuresturzes bei $\text{KH} = - 0 \text{ } ^\circ\text{dH}$,
- 10 - Trübung des Wassers und unschöne Ausflockung von $\text{Al}(\text{OH})_3$, und $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

B) Ein weiteres Beispiel für die genannten unerwünschten Veränderungen ist der Anstieg der Nitratkonzentration durch ständigen Eintrag von Proteinen und anderen
15 Stickstoffquellen mit dem Futter. Alle aus dem Futter herrührenden Stickstoffquellen, zum großen Teil Proteine, werden mikrobiell über Ammoniak und Nitrit zu Nitrat oxidiert. Der ständige Nitratanstieg stellt eine unnatürliche Belastung des Hälterungswassers dar, der für
20 den Aquarianer unerwünscht ist. Häufig ist bereits der Nitratgehalt des Ausgangswassers so hoch, z. B. bei 25 - 50 mg/l, sodaß die natürlichen NO_3^- -Konzentration von wenigen mg/l durch Wasserwechsel nie erreichbar werden.

Zur Senkung des Nitratgehaltes sind folgende Maßnahmen
25 bekannt:

- 5 a) Senkung des Nitratgehaltes durch Anionenaustauscher, meist in Chloridform. Nachteilig hierbei ist der Ersatz der Nitrationen durch die Beladungsanionen des Austauschers, meist Chlorid, und der Ersatz von Sulfat- und Hydrogencarbonationen. Neben der unerwünschten Absenkung der Carbonathärte wird die chemische Wasserzusammensetzung völlig verändert.
- 10 b) Denitrifikation in anaerobem Milieu bzw. in Anaerobreaktoren. Durch Einbringung von praktisch unlöslichem, biologisch abbaubarem organischem, stickstofffreiem Material in Granulatform in das Filtersystem werden durch starke O_2 -Zehrung anaerobe Bereiche geschaffen, in denen Nitrat als Sauerstoffquelle zu N_2 reduziert wird. Nachteilig ist:
- 15 - die unsichere Dosierung,
- die unsichere Prozesssteuerung und Prozessbeherrschbarkeit,
- die bei kleinen NO_3^- -Konzentrationen zu erwartende Sulfatreduktion zu hochgiftigem Schwefelwasserstoff.
- 20 c) Die nitrifikationsbedingte Absenkung der Carbonathärte bildet ein weiteres Beispiel für die genannten unerwünschten Wasserveränderungen. Die Oxidation des ständig zugeführten organischen Stickstoffes läuft über die von nitrifizierenden Bakterien ermöglichte Oxidation
- 25 von Ammoniak zu Nitrit. Bei diesem biologischen Prozeß entsteht pro Mol Ammoniak ein Mol H^+ -Ionen. Die freigesetzten H^+ -Ionen reagieren mit vorhandenen Basen, meist Hydrogencarbonat als Bildner der Carbonathärte,

unter Protonierung und Reduktion der Carbonathärte.

Zur Kompensierung der Carbonathärte-Verluste (bzw. HCO_3^- -Verluste) aber auch zur Erhöhung der Carbonathärte sind folgende Maßnahmen bekannt:

- 5 a) Zusatz von NaHCO_3 und/oder Na_2CO_3 als Pulver oder als Lösung. Das Verfahren funktioniert zuverlässig, ist aber mit dem folgenden Nachteilen behaftet:

- 10 - Bei NaHCO_3 / Na_2CO_3 -Gemischen kommt es zu raschen pH-Erhöhungen im Hälterungswasser, die zu erheblichem Stress der Organismen führen.
 - In Wässern mit erhöhten Ammoniumgehalten wird parallel zur pH-Erhöhung eine u. U. tödliche Menge an Ammoniak freigesetzt.
 - 15 - Die Wasserlöslichkeit von NaHCO_3 ist relativ niedrig, so daß hochkonzentrierte flüssige Produkte mit bequemer Anwendung nicht möglich werden.
- 20 b) Zusatz von frisch zubereiteten Lösungen, die neben gelöstem Calciumhydrogencarbonat noch viel freies CO_2 enthalten. Das überschüssige CO_2 kann zu einer raschen CO_2 -Schädigung der Organismen führen. Neben der HCO_3^- -Konzentration wird hier auch die Ca^{2+} -Konzentration erhöht, was nicht immer erwünscht ist.

25 Ferner können chemisch und biologisch verursachte Verluste an gelöstem Calciumhydrogencarbonat unerwünschte Wasserveränderungen herbeiführen. Durch CO_2 -Verbrauch und die damit verbundene pH-Erhöhung wird das Kalk/Kohlensäure-

Gleichgewicht in Richtung Kalkabscheidung verschoben. Der nachteilige Verlust an gelöstem $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ führt zu einer entsprechenden Senkung der Calciumkonzentration und der HCO_3^- -Konzentration (Carbonathärtensenkung).

5 Zur Kompensierung der Verluste an $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bzw. dessen Erhöhung sind folgende Maßnahmen bekannt:

a) Zusatz von Lösungen, die neben $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ noch viel freies CO_2 enthalten. Diese Maßnahme ist mit den oben geschilderten Nachteilen behaftet. Ein weiterer Nachteil
10 liegt in der Umständlichkeit des Verfahrens, da die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen durch Auflösung von CaCO_3 oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in CO_2 -angereichertem Wasser mühsam hergestellt werden müssen. Durch Zusatz von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ läßt sich auch eine Lösung herstellen, die zusätzlich
15 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ enthält.

b) Zusatz von festem Gemischen, die äquivalente Mengen an NaHCO_3 und löslichen Ca, Mg-Salzen (meist Chloride) enthalten. Durch Auflösen dieser Gemische in
Hälterungswasser werden die Ionen $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^-$ eingebracht. Neben dem erwünschten $[\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-]$
20 enthält jetzt das Wasser auch die äquivalente Menge an NaCl (oder auch Na_2SO_4), die unerwünscht ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Einbringung von Fremdsalzen, z. B. NaCl oder Na_2SO_4 .

25 Schließlich verändert auch ein Verbrauch von gelöstem Kohlendioxid die Wasserqualität.

Algen, Wasserpflanzen und autotrophe Mikroorganismen verbrauchen ständig gelöstes Kohlendioxid. Neben dem dadurch

erhöhten pH-Wert entsteht eine CO₂-Mangelsituation, die sich nachteilig auf chemische und biologische Vorgänge auswirkt.

Zum Ausgleich des CO₂-Mangels sind folgende CO₂-Zusatzmaßnahmen bekannt:

- 5 a) Zufuhr von CO₂-Gas aus CO₂-Druckflaschen. Problematisch bei dieser Methode sind:
- die schwer einstellbare und kontrollierbare Dosierung,
 - der Preis,
 - Sicherheitsrisiken, die mit dem Druckgas-System
 - 10 verbunden sind.
- b) CO₂-Erzeugung durch anodische Oxidation einer Graphit-elektrode. Das System beinhaltet folgende Nachteile:
- schlechte Dosierbarkeit,
 - CO₂-Peaks durch sekundäre chemische Prozesse an der
 - 15 Kathode, verbunden mit starker Entkalkung,
 - Entstehen von Knallgas,
 - Bildung von Chlor in chloridreicheren Wässern.
- c) Erzeugung von CO₂ in externen Gärungsreaktoren. Auch hier bestehen gravierende, systembedingte Nachteile,
- 20 z.B.:

- Starke Temperaturabhängigkeit des Fermentations-
/Gärungsprozesses,
- schwer beherrschbarer Prozess,
- sehr schlechte Dosiermöglichkeit und Dosierkonstanz.

5 Die verschiedenen aufgezeigten Probleme erscheinen zunächst heterogen und nicht mit einem Prinzip lösbar.

Überraschend existiert jedoch für alle Teilprobleme eine gemeinsame Lösung, die folgende chemische und mikrobiologische Prinzipien umfaßt:

- 10 - Nutzung der mikrobiologischen Aktivität der Wässer und insbesondere der Filtersysteme in den Hälterungssystemen, die aerobe und anaerobe Prozesse beinhaltet.
- Verwendung von Komponenten, Produkten und Zubereitungen, die z. T. oder vollständig biologisch abbaubar sind.
- 15 - Verknüpfung von mikrobiologischen und chemischen Prozessen im Hälterungssystem.
- Verwendung von Komponenten, Produkten und Zubereitungen, die nur die gewünschte Funktion erfüllen, aber keine unerwünschten Zusatzstoffe einbringen oder kumulieren
- 20 lassen.
- Verwendung von Komponenten, Produkten und Zubereitungen, die völlig sicher für Fische und andere Wasserorganismen sind.

- Alle Produkte und Methoden verhalten sich ökologisch neutral und führen nicht zu sekundären Verschlechterungen der Wasserqualität.
- Alle geforderten Funktionen werden allein von sehr einfach zu handhabenden und zu dosierenden Wasserzusätzen ermöglicht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität von biologischen Hälterungssystemen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Hälterungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination

- a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, ZrO^{2+} - oder Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;
- b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung;
- c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der HCO_3^- -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure;
- d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -hydrogencarbonaten eine Mischung aus mindestens einem Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure und
- e) zur Erhöhung der CO_2 -Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Ein- oder Mehrkomponentenprodukt zur Verbesserung der Wasserqualität biologischer Hälterungssysteme für die funktionale, kausale Anwendung nach Bedarf, gekennzeichnet durch einen Gehalt
5 (einzeln oder in Kombination) an

- 1.) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, ZrO^{2+} - oder Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;
- 10 2.) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch abbaubaren organischen Verbindung;
- 3.) mindestens einem löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und
- 4.) einer Mischung aus mindestens einem Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Salz
15 einer organischen Carbonsäure

Die konsequente Nutzung und Verknüpfung der Hälterungssysteme als mikrobiologische und chemische Reaktoren zur Erzielung der gewünschten Wasserverbesserungen aus einfachen, zugesetzten Vorstufen ist neuartig und auch für den Fachmann
20 nicht offensichtlich und bringt aufgrund der Einfachheit, der kontrollierbaren und beherrschbaren Prozesse und der völligen Abwesenheit von potentiell schädigenden Nebeneffekten und -wirkungen gegenüber den Lösungen nach dem Stand der Technik erhebliche und innovative Vorteile. Ein besonderer Vorteil
25 der Erfindung ist auch darin zu sehen, daß sie eine getrennte oder gemeinsame Lösung der geschilderten Teilprobleme ermöglicht.

Im folgenden werden die erfindungsgemäßen Detaillösungen

beschrieben:

A) Senkung der Phosphatkonzentrationen

Dies erfolgt vornehmlich mit Salzen von Al^{3+} , Fe^{3+} und TiO^{2+} bzw. ZrO^{2+} mit organischen Carbonsäuren, z. B. mit deren
5 Acetaten, Formiaten, Tartraten und insbesondere Citraten. Neben den stark phosphatbindenden Metallionen Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} können auch Calciumsalze organische Carbonsäuren auf ähnliche Weise eingesetzt werden, allerdings mit erheblich kleinerem Phosphateliminierungsvermögen. Auch
10 Gemische der Salze organischer Säuren mit den zugrundeliegenden organischen Säuren oder anderen organischen Säuren sind mit gleichem Erfolg einsetzbar, z.B.

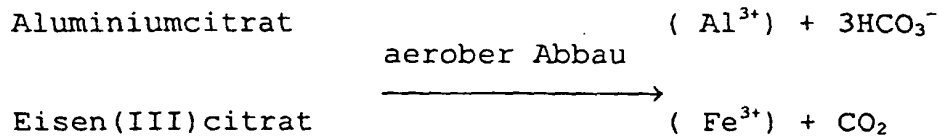
Aluminiumcitrat plus Citronensäure,

Eisen(III)citrat plus Citronensäure,

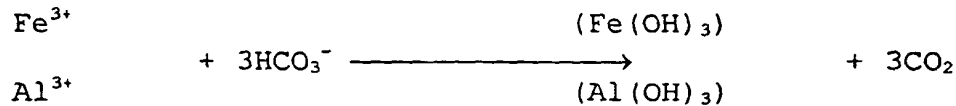
15 Eisen(III)citrat plus Weinsäure.

Ferner ist es auch möglich, schwerlösliche Salze der genannten Metalle mit organischen Säuren in fester Form (Pulver, Granulat, Tabletten) als Depot-Phosphateliminierer dem Filtersystem oder allgemein dem Hälterungssystem
20 zuzusetzen.

Das Prinzip wird im folgenden für Al^{3+} - und Fe^{3+} -Salze dargestellt, gilt aber entsprechend auch für TiO^{2+} - und ZrO^{2+} -Salze. Werden dem Hälterungswasser Al^{3+} und/oder Fe^{3+} -Salze von Carbonsäuren zugesetzt, so wird zunächst keine Flockung
25 und Trübung beobachtet. Erst beim aeroben biologischen Abbau im Filtersystem nach



- 5 Bei der sich direkt anschließenden Bildung von Al(OH)_3 oder Fe(OH)_3 gemäß



- 10 wird Phosphat angelagert und zusammen mit den Hydroxiden ausgefällt.

Die ausgefallenen Metallhydroxide mit coflokkuliertem Phosphat sammeln sich im Filterschlamm an und werden bei der regelmäßigen Filterreinigung eliminiert.

- 15 Durch regelmäßigen Zusatz der organischen Metallsalze, z. B. als wäßrige Lösung, zu dem Hälterungswasser läßt sich der Phosphatanstieg völlig verhindern.

- 20 Im Gegensatz zur Phosphatfällung mit anorganischen Al^{3+} - oder Fe^{3+} -Salzen beinhaltet die erfindungsgemäße Phosphat-Fällung gravierende und überraschende Vorteile:

- Es entsteht keine Trübung und Flockenbildung im Wasser,
- der Prozess läuft weitgehend im biologisch aktiven Filtersystem ab,
- die organischen Metallsalze verhalten sich

toxikologisch neutral,

ökologisch neutral,

carbonathärteneutral.

- Es werden keine sich anreichernden Fremdionen zugesetzt.

- 5 - Es wird durch aeroben Abbau der Carbonsäureanionen lediglich CO₂ erzeugt, welches den CO₂-Gehalt positiv beeinflusst bzw. den CO₂- Verbrauch z. T. ausgleicht.

Die sich einstellenden Phosphat-Konzentrationen sind für jedes Metall typisch:

10 Für Fe Citrat: ca. 0,0 - 0.2 mg/l,

für Al Citrat: ca. 0,0 - 0,5 mg/l,

für Ca Citrat: ca. 0,5 - 1,5 mg/l.

15 Sehr gute Phosphat-Eliminierungserfolge werden erreicht, wenn dem Hälterungswasser wöchentlich bis zweiwöchentlich 1 mg/l bis 100 mg/l, vorzugsweise 10 mg/l bis 40 mg/l Aluminiumcitrat, Eisencitrat oder deren Gemische zugesetzt werden. Die phosphat-eliminierende Wirkung ist von der eingebrachten Menge an Metallkation abhängig.

- 20 B) Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des NO₃- Anstiegs durch N-freie, lösliche organische Verbindungen

Werden dem Hälterungswasser regelmäßig N-freie, organische,

abbaubare Substanzen zugesetzt, wird auch ohne das Vorhandensein von Anaerobreaktoren der Anstieg der Nitratkonzentration verlangsamt bzw. begrenzt und eine Nitratkonzentration erreicht, die sich auf einem mittleren Niveau einpendelt.

5 Ohne Behandlung mit diesen erfindungsgemäßen Wasserzusätzen steigt der Nitratgehalt monoton und unbegrenzt immer weiter an. Da der Grund für den verhinderten oder gebremsten Nitratanstieg in einer partiellen Denitrifikation in anaeroben Mikrobereichen im Filter liegt, wird parallel zur

10 Verlangsamung, Limitierung des Nitratanstieges auch der nitrifikationsbedingte Verlust an Carbonathärte (HCO_3^- -Konzentration) gehemmt oder limitiert.

Als nitratreduzierende, wasserlösliche Verbindungen lassen sich im Prinzip alle biologisch abbaubaren organischen

15 Verbindungen einsetzen, vorzugsweise aber aliphatische Verbindungen wie beispielsweise Alkohole, z. B. Glycerin, Sorbit, Ethanol, Zucker, z. B. Pentosen, Hexosen, Saccharose, Carbonsäuren, z.B. Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure und Weinsäure. Sehr bewährt haben sich auch Kombinationen zu je

20 gleichen Mengenanteilen von Citronensäure und Saccharose oder Essigsäure und Saccharose.

Setzt man dem Hälterungswasser dreimal wöchentlich bzw. alle zwei Tage 5 - 100 mg/l, vorzugsweise 5 - 40 mg/l der genannten Verbindungen oder Gemische zu, so wird der

25 Nitratanstieg verlangsamt und in Relation zur gewählten Dosierung bestimmte Nitrat-Höchstkonzentrationen nicht mehr überschritten.

Dosierungsbeispiele für die Kombination Citronensäure/Saccharose sind:

30 a) 3 Dosierungen pro Woche mit 10 mg/l [Citronensäure plus

Saccharose (1:1)]: Nitratgrenzkonzentration: 60 - 80 mg/l

- b) 3 Dosierungen pro Woche mit 20 mg/l [Citronensäure plus
Saccharose (1:1)]: Nitratgrenzkonzentration: 40 mg/l

Bei höheren Dosierungen, z. B. 60 - 100 mg/l dreimal
wöchentlich oder häufigeren niedrigen Dosierungen, z. B.
täglich 10 mg/l läßt sich die Nitratgrenzkonzentration noch
weiter absenken, z. B. bis auf 5 - 10 mg/l NO_3^- .

Parallel zur NO_3^- -Stabilisierung wird auch eine
Stabilisierung der Carbonathärte bei Minimalwerten erreicht,
unter die die Carbonathärte nicht weiter absinkt.

Die zugesetzten Verbindungen werden vollständig zu H_2O und
 CO_2 abgebaut. Das gebildete CO_2 wird von Pflanzen, Algen und
nitrifizierenden Bakterien als C-Quelle genutzt.

Durch Einbringen einer Belüftung läßt sich die CO_2^-
Konzentration nach Bedarf nach unten korrigieren.

c) Erhöhung der Carbonathärte bzw. der HCO_3^- -Konzentration

Bei der vorliegenden erfindungsgemäßen Lösung bedient man
sich des folgenden mikrobiologischen/chemischen Prinzips
unter Verwendung von Na^+ -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Sr^{2+} -Salzen
aliphatischer Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Milchsäure,
Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Propionsäure
Äpfelsäure und dgl..

Werden Carbonsäuren, z. B. Essigsäure, mikrobiologisch
abgebaut, entsteht lediglich H_2O und CO_2 :



Setzt man dagegen Salze der Carbonsäuren dem mikrobiologischen Abbau aus, so wird neben CO_2 entsprechend der Anzahl der eingebrachten negativen Ladungen der Anionen auch Hydrogencarbonat gebildet.



Durch die Einbringung von Salzen von Carbonsäuren in das Hälterungswasser werden nach biologischem Abbau die Hydrogencarbonate gebildet.

Dies mag am Beispiel für Natriumhydrogencarbonat aus organischen Natriumsalzen, z. B. Na-Acetat, Na-Citrat, noch nicht sehr spektakulär wirken, da NaHCO_3 selbst leicht zugänglich ist. Aber selbst hier besteht bei flüssigen Zubereitungen der große Vorteil der meist - im Vergleich zu NaHCO_3 - sehr hohen Löslichkeit, beispielsweise Na-Acetat, die hohe Produktkonzentrationen und Reichweiten zulassen.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung organischer Na-Salze anstelle von NaHCO_3 oder Na_2CO_3 besteht in der pH-neutralen Anwendung:

- Das Na-Salz organischer Carbonsäuren wirkt pH-neutral, läßt sich mit überschüssiger(n) Carbonsäure(n) sogar sauer im Produkt einstellen. Dies ist naturgemäß mit NaHCO_3 oder Na_2CO_3 nicht möglich.
- Beim biologischen Abbau entsteht (außer bei Formiaten) immer noch CO_2 , welches ebenfalls einer pH-Erhöhung

entgegenwirkt.

Noch besser erkennbar werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Problemlösung, wenn man die Einbringung der Hydrogencarbonate der Erdalkalien Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} betrachtet, die bekanntlich als Substanzen nicht zur Verfügung stehen. Durch Zusatz der löslichen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} -Salze organischer Carbonsäuren lassen sich im Hälterungswasser problemlos die gewünschten Konzentrationen der Hydrogencarbonate aufbauen.

Beispiel: (Acetate)



Die Dosierungen orientieren sich an der gewünschten Einstellung oder Erhöhung der Carbonathärte bzw. der HCO_3^- -Konzentration. 1 mMol/l Na-Salz organischer Carbonsäuren erhöht die Carbonathärte um 2,8 °dH, 1 mMol/l Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} -Salze organischer Carbonsäuren erhöht die Carbonathärte um 5,6 °dH.

Die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze der organischen Carbonsäuren lassen sich in fester Form (Pulver, Granulat, Tabletten) oder in Form einer wäßrigen Lösung dem Hälterungswasser zusetzen.

Als Carbonsäuren bieten sich an:

a) Für Na^+ -Salze:

25 Praktisch alle aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure und dergleichen.

b) Für Mg^{2+} -Salze:

Praktisch alle aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere insbesondere Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure und dergleichen.

5 c) Für Ca^{2+} -Salze:

Alle aliphatischen Carbonsäuren, die wasserlösliche Ca^{2+} -Salze bilden, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und dergleichen.

d) Für Sr^{2+} -Salze:

10 Alle aliphatischen Carbonsäuren, die wasserlösliche Sr^{2+} -Salze bilden, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und dergleichen.

D) Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Hydrogencarbonaten

15 Das Prinzip dieser erfindungsgemäßen Problemlösung und alle wichtigen Anwendungsdetails wurden unter C) beschrieben. Die Vorteile der Methode und der Zubereitungen sind:

- 20
- Sehr einfache und sichere, definierte Einstellung und Erhöhung der Gesamthärte,
 - problemlose Herstellung und Anwendung von Produktzubereitungen, insbesondere flüssiger Lösungen,
 - keine Einbringung unerwünschter Fremdionen,
 - leichte Einstellung aller gewünschter Mg:Ca-

Verhältnisse von $\infty:1$ bis $1:\infty$.

- Es werden nur kontrollierte Mengen an CO_2 erzeugt, die Pflanzen, Algen und autotrophen Mikroorganismen zur C-Versorgung dienen.

5 - Neben den hier beschriebenen, aus organischen Salzen gebildeten Mg^{2+} und Ca^{2+} -Hydrogencarbonaten lassen sich auch andere anorganische Mg^{2+} -, Ca^{2+} -Salze, wie z.B. Chloride oder Sulfate in Kombination zusetzen, so daß sich jede mögliche oder geforderte chemische
10 Zusammensetzung der Gesamthärte realisieren läßt.

E) Erhöhung der CO_2 -Konzentration

In den vorhergehenden Problemlösungen A) bis D) wurde bereits beschrieben, daß beim biologischen Abbau organischer Verbindungen im Hälterungssystem CO_2
15 gebildet wird. Dies läßt sich zu einem internen, mikrobiologisch arbeitenden CO_2 -Zufuhrsystem ausbauen. Eine ständige und ausreichende, aber noch nicht organismenschädigende Zufuhr von CO_2 zum Hälterungswasser erfüllt verschiedene wichtige Funktionen:

20 - Kohlenstoffdüngung der pflanzlichen Organismen,

- Kohlenstoffversorgung der autotrophen Mikroorganismen, insbesondere der Nitrifikanten,

- Verhinderung des durch CO_2 -Verbrauch verursachten pH-Anstiegs,

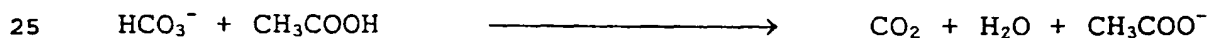
- Einstellung eines definierten pH-Wertes durch Einstellung des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ -Säure-Base-Gleichgewichts,
- Eingriff in das Kalk/ CO_2 -Gleichgewicht und Verhinderung der chemischen und biologischen Kalkausfällung.

5 Es hat sich gezeigt, daß CO_2 -Konzentrationen zwischen 1 und 25 mg/l, vorzugsweise 5 - 15 mg/l im optimalen Bereich liegen. Potentielle CO_2 -Schädigungen von Fischen und anderen Wasserorganismen treten hier noch nicht auf. Da CO_2 ständig im Hälterungssystem verbraucht wird und
10 Verluste an die Atmosphäre auftreten, muß CO_2 in der richtigen Menge dem Hälterungswasser zudosiert werden.

Dies läßt sich sehr leicht durch eine tägliche oder alle zwei Tage durchzuführende Zudosierung von biologisch abbaubaren organischen Verbindungen, z. B. von
15 aliphatischen organischen Carbonsäuren, Alkoholen und Zuckern erreichen. Besonders bewährt haben sich folgende Verbindungen:

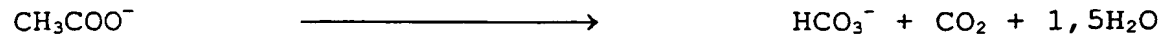
- a) Carbonsäuren: Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure,
- 20 b) Alkohole: Ethanol, Glycerin, Sorbit,
- c) Zucker: Pentosen, Hexosen, Saccharose.

Dosiert man die Carbonsäuren allein, so wird in einer chemischen Reaktion aus dem Hydrogencarbonat-Vorrat sofort die äquivalente CO_2 -Menge freigesetzt:



Bei dem sich anschließenden biologischen Abbau des

Carbonsäure-anions wird langsam (innerhalb weniger Stunden bis zu 24 Stunden) das verbrauchte Hydrogencarbonat wieder erzeugt und weiteres CO₂ gebildet:



5 Carbonsäuren erzeugen demnach CO₂ in einem Stufenprozess:

- a) In einer Sekundenreaktion durch Protonierung von HCO₃⁻,
- b) in einer wenige Stunden bis zu 24 Stunden dauernden Reaktion durch oxidativen biologischen Abbau.

10 Dem Hälterungssystem zugesetzte Alkohole und Zucker werden ausschließlich durch die relativ langsame mikrobiologische Reaktion zu H₂O und CO₂ abgebaut.

15 Durch Wahl von Kombinationen verschiedener C-Quellen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit der CO₂-Freisetzung läßt sich eine sehr gleichmäßige CO₂-Einbringung erreichen, z. B. durch die Kombination aus Citronensäure und Saccharose oder Essigsäure und Saccharose. Die Einzelverbindungen oder Kombinationen werden wie folgt dosiert:

Täglich 1 - 20 mg/l, vorzugsweise 3 - 10 mg/l oder auch alle 2 Tage 2 - 40 mg/l, vorzugsweise 6 - 20 mg/l.

20 Die erfindungsgemäßen Wasserverbesserungsmittel lassen sich für den im einzelnen definierten funktionalen Verwendungszweck in allen biologischen Hälterungssystemen einsetzen, wie z. B.

- Aquarien (Warmwasser, Kaltwasser, Süßwasser, Salzwasser),
- Gartenteiche, Koi-Teiche,
- Aquaterrarien,
- Großaquarien (Zoos, öffentliche Aquarien).

5 Das erfindungsgemäße Mittel wird in Form von Einzel-
komponentenprodukten oder als Mehrkomponentenprodukte, z.B.
als Packung für 100 bis 1000 l Hälterungssystem, vorzugsweise
als wäßriges Konzentrat bereitgestellt. Hierbei können die
10 einzelnen Komponenten 1.) bis 4.) in dem Konzentrat in den
den zuvor genannten Dosierungsempfehlungen entsprechenden
Mengen vereinigt sein. Die einzelnen Komponenten können aber
auch einzeln oder in verträglicher Mischung in der der
Dosiermenge entsprechenden Einzeldosis oder in größeren Menge
in fester Form z.B. als Pulver, Granulate, Extrudate, Perlen,
15 Kapseln oder in Tabletten oder flüssiger Form abgepackt sein.
In dieser Form können dann die einzelnen Teilprobleme einzeln
oder in beliebiger Kombination durch Zusatz einzelner
Komponenten oder -mischungen gelöst werden. Genaue Angaben
über die Dosierung der Konzentrate Einzelkomponenten oder
20 Mischungen finden sich auf der Verpackung oder dem
Beipackzettel.

Die Dosierfrequenz ergibt sich aus der funktionalen
Verwendung. Sie reicht von täglich über alle zwei Tage und
einmal oder zweimal pro Woche bis zu einmal pro zwei Wochen,
25 oder nach Bedarf.

Zusatzbehandlungen bei der Anwendung der erfindungsgemäßen
Produkte:

Da bei den beschriebenen meist oxidativen Abbauprozessen die
zum vollständigen Abbau erforderliche Menge an Sauerstoff
30 verbraucht wird, wird zweckmäßigerweise neben dem Einsatz des

erfindungsgemäßen Wasserbehandlungsmittels eine Zusatzbehandlung durchgeführt. So kann es, - da der Sauerstoff des mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden Hälterungswassers auf ca. 8 - 10 mg/l (15 - 25 °C) beschränkt ist -

5 erforderlich werden, während der Wasserbehandlung Sauerstoff zuzuführen, um nicht eine O₂-Mangelsituation zu verursachen.

Durch permanente milde feinblasige Belüftung oder Zusatz einer zum O₂-Bedarf äquivalenten Menge an Wasserstoffperoxid wird die beschriebene Wasserbehandlung auch sauerstoffneutral und damit umweltneutral.

10

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität von biologischen Hälterungssystemen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Hälterungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination

a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, ZrO^{2+} - oder Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;

b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung;

c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der HCO_3^- -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure;

d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -hydrogencarbonaten eine Mischung aus mindestens einem Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure, und

e) zur Erhöhung der CO_2 -Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung zusetzt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Senkung der Phosphatkonzentration ein Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, ZrO^{2+} - und/oder Ca^{2+} -acetat, -formiat, -tartrat und/oder insbesondere -citrat zusetzt.

- 3.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man wöchentlich bis zweiwöchentlich 1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 40 mg/l Aluminium- und/oder Eisen(III)citrat zusetzt.
- 5 4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine aliphatische Verbindung, z.B. einen Alkohol, einen Zucker oder eine Carbonsäure zusetzt.
- 10 5.) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin, Sorbit oder Ethanol, eine Pentose, eine Hexose oder Saccharose, oder Essig-, Citronen-, Wein- oder Milchsäure zusetzt.
- 15 6.) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus Citronen- oder Essigsäure und Saccharose oder insbesondere ein Gemisch aus Citronensäure, Weinsäure und Saccharose zusetzt.
- 20 7.) Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man jeden zweiten Tag oder dreimal wöchentlich 15 bis 100, vorzugsweise 5 bis 40 mg/l an der Verbindung bzw. dem Gemisch zusetzt.
- 25 8.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der HCO_3^- -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer aliphatischen Carbonsäure zusetzt.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalz der Citronen-, Essig-, Milch-, Wein-, Ameisen-, Propion- oder

Äpfelsäure zusetzt.

- 10.) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man soviel und so oft Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetalsalz zusetzt, daß die gewünschte Carbonathärte erreicht wird und aufrechterhalten bleibt.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -hydrogencarbonaten ein Gemisch aus Ca^{2+} und Mg^{2+} -Salzen von organischen Carbonsäuren zusetzt.
- 12.) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zur beliebigen Steuerung der Zusammensetzung der Gesamthärte des weiteren Ca^{2+} - und Mg^{2+} -chloride und/oder -sulfate zusetzt.
- 13.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung der CO_2 -Konzentration täglich oder alle zwei Tage eine Carbonsäure und/oder einen Alkohol und/oder einen Zucker zusetzt.
- 14.) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin, Sorbit oder Ethanol, eine Pentose, eine Hexose oder Saccharose, oder Essig-, Citronen- oder Milchsäure zusetzt.
- 15.) Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß man täglich 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 mg/l bzw. alle zwei Tage 2 bis 40, vorzugsweise 6 bis 20 mg/l an der biologisch abbaubaren Verbindung oder einer Mischung solcher Verbindungen zusetzt.
- 16.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich eine dem O_2 -Bedarf des Hälterungssystems

äquivalente Menge Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid zuführt.

17.) Ein- oder Mehrkomponentenprodukt zur Verbesserung der Wasserqualität biologischer Hälterungssysteme für die funktionale, kausale Anwendung nach Bedarf, gekennzeichnet durch einen Gehalt (einzeln oder in Kombination) an

1.) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, ZrO^{2+} - oder Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;

2.) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch abbaubaren organischen Verbindung;

3.) mindestens einem löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und

4.) einer Mischung aus mindestens einem Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure

18.) Ein- oder Mehrkomponentenprodukt nach Anspruch 17, enthaltend einzeln oder in Kombination

1.) ein Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, ZrO^{2+} - und/oder Ca^{2+} -acetat, -formiat, -tartrat und/oder insbesondere -citrat;

2.) Glycerin, Sorbit oder Ethanol, eine Pentose, eine Hexose oder Saccharose, oder Essig-, Citronen-, Wein- oder Milchsäure;

3.) ein Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalz der Citronen-, Essig-, Milch-, Wein-, Ameisen-, Propion- oder Äpfelsäure und

5 4.) ein Ca^{2+} oder Mg^{2+} - Salz oder ein Gemisch aus Ca^{2+} - und Mg^{2+} -salzen organischer Carbonsäuren gegebenenfalls in Mischung mit Ca^{2+} - und Mg^{2+} -chloriden und/oder -sulfaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

P 00/07980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C02F1/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 34838 A (TETRA WERKE) 25 September 1997 (1997-09-25) claims 1-11 -----	1-18

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2000

Date of mailing of the international search report

15/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9734838 A	25-09-1997	DE 19611135 A	25-09-1997
		AU 725393 B	12-10-2000
		AU 1878197 A	10-10-1997
		CA 2247346 A	25-09-1997
		CN 1219157 A	09-06-1999
		CZ 9802965 A	14-04-1999
		DE 29617181 U	20-02-1997
		EP 0888252 A	07-01-1999
		HR 970164 A	30-04-1998
		HU 9901815 A	28-09-1999
		JP 2000507154 T	13-06-2000
		NO 984350 A	17-11-1998
		PL 328722 A	15-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT 00/07980

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/68

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 34838 A (TETRA WERKE) 25. September 1997 (1997-09-25) Ansprüche 1-11 -----	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07980

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9734838 A	25-09-1997	DE 19611135 A	25-09-1997
		AU 725393 B	12-10-2000
		AU 1878197 A	10-10-1997
		CA 2247346 A	25-09-1997
		CN 1219157 A	09-06-1999
		CZ 9802965 A	14-04-1999
		DE 29617181 U	20-02-1997
		EP 0888252 A	07-01-1999
		HR 970164 A	30-04-1998
		HU 9901815 A	28-09-1999
		JP 2000507154 T	13-06-2000
		NO 984350 A	17-11-1998
		PL 328722 A	15-02-1999

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/21534 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C02F 1/68,
1/52, A01K 63/04, C02F 1/54

(74) Anwälte: MANSMANN, Ivo usw.; Gödecke AG,
Mooswaldallee 1, D-79090 Freiburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07981

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. August 2000 (16.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 44 800.0 18. September 1999 (18.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH BAENSCH GMBH [DE/DE]; Herrenteich 78, D-49324 Melle (DE).

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RITTER, Günter [DE/DE]; Im Twehlen 11, D-32257 Bünde (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER TREATMENT AGENT FOR EXTENDING WATER EXCHANGE INTERVALS IN TANK SYSTEMS

(54) Bezeichnung: WASSERBEHANDLUNGSMITTEL ZUR VERLÄNGERUNG DER WASSERWECHSELINTERVALLE IN HALTERUNGSSYSTEMEN

(57) Abstract: A composition for long term improvement of water quality in biological tank systems is described and characterized by a content of: 1) at least one highly or poorly soluble Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} - or ZrO^{2+} salt of an organic carboxylic acid, optionally mixed with an organic carboxylic acid; 2) at least one water soluble N free biologically degradable organic compound; 3) at least one soluble alkali or earth alkali metal salt of an organic carboxylic acid; and 4) at least one Mg^{2+} salt of an organic carboxylic acid optionally mixed with at least one Ca^{2+} of an organic carboxylic acid and also 5) trace elements and vitamins, particularly water soluble vitamins of the B series. Changes in water quality determining parameters can be reduced, minimized or eliminated by using the described agent and thus a significant reduction in partial water change frequency or a clear extension of periods without water changing can be achieved.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine Zusammensetzung zur Langzeit-Verbesserung der Wasserqualität biologischer Halterungssysteme, gekennzeichnet durch einen Gehalt an: 1) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, oder ZrO^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure; 2) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch abbaubaren organischen Verbindung; 3) mindestens einem löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und 4) mindestens ein Mg^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit mindestens einem Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure sowie 5) Spurenelementen und Vitaminen, insbesondere wasserlöslichen Vitaminen der B-Reihe. Mit Hilfe der beschriebenen Zusammensetzung lassen sich Veränderungen von wasserqualitätsbestimmenden Parametern reduzieren, minimieren oder eliminieren und damit eine signifikante Reduktion der Teilwasserwechsel-Frequenz bzw. eine deutliche Verlängerung der wasserwechselreifen Intervalle erreichen.

WO 01/21534 A1

h
P7

**Water treatment agent for the prolongation of the water
exchange intervals in maintenance systems**

The invention concerns chemically- and microbiologically-acting compositions for the prolongation of the water exchange-free intervals in biological maintenance systems with use of ecologically neutral, chemically- and microbiologically-acting water additives.

In biological maintenance systems, e.g. aquaria, aquatic terrains and garden ponds, due to the daily feeding of the fish and other aquatic animals kept therein, it results in cumulative changes of important chemical water parameters and consequently in a continuous impairment of the water quality. From this follows a correspondingly reduced quality of life of the maintained fish and other aquatic animals.

If the starting water, e.g. tap water, possesses a sufficient quality, then, by frequent partial or complete change of water, an impairment of the water quality caused by the maintenance can be countered. The procedure of the water change is laborious and unpleasant for the aquarianists, for the maintained fish and other aquatic organisms not without, in part, considerable endangering due to undesired properties of the fresh starting water, for example chlorine or heavy metals.

Consequently, a minimising of the water change frequency and amount would be desirable when - as described in the present

invention - it succeeds to suppress or to eliminate the impairment of the water quality.

In detail, in biological maintenance systems, it comes to the following changes of important water parameters impairing the water quality:

- increase of the phosphate content,
- increase of the nitrate content,
- decrease of the carbonate hardness and of the pH value down to the point where the carbonate hardness is completely used up. The acute danger of the so-called acid fall then exists, i.e. the pH lowering goes far into the acid range. The result is a strongly increased fish mortality,
- consumption of important trace elements which are essential for the plant and bacterial metabolism,
- consumption of important water-soluble vitamins of the B group which are of importance for the whole ecosystem.

By means of a regular partial water change, the system-typical changes cannot be eliminated but only made smaller and only delay the impairment of the water quality. On the other hand, a regular partial water change involves still additional risks which, on the one hand, give rise to increased stress for fish and other aquatic organisms, on the other hand, are caused by the introduced fresh water. In the case of the very widely spread use of tap water, an endangering exists due to chlorine, heavy metals and the absence of organic colloids, whereby the tap water contains a certain mucous membrane aggressiveness.

Consequently, it is desirable to develop a water-preparing agent or process which reduces, minimises or eliminates the described changes of the water quality-determining parameters and thus makes possible a significant reduction of the partial

water exchange frequency or a distinct prolongation of the water exchange-free intervals.

The above listed partial problems can, in part, be countered by already known measures.

- A) The increase of the phosphate concentration mainly takes place by continuous introduction with the feed. The phosphate increase to values above 10 - 20 mg/l is disadvantageous since the undesired algal growth is promoted by phosphate.

The following measures are known for the phosphate reduction:

- a) Binding of phosphate on Al^{3+} and/or Fe^{3+} oxide (hydroxide group-containing granulates) which are introduced into the filter system. Their limited capacity is disadvantageous. After their exhaustion, it is necessary to change the granulates, which is frequently very laborious. If the aquarianist does not regularly measure the phosphate content, he will not recognise the exhaustion of the material and the PO_4^{3-} concentration in the maintenance water will again increase, i.e. the treatment success of this method is frequently only insufficient.
- b) In the case of regular use, the addition of dissolved inorganic Al^{3+} and/or Fe^{3+} salts also leads to the lowering of the PO_4^{3-} concentration. Disadvantages of this process are:
- high fish toxicity of the dissolved inorganic Al^{3+} and Fe^{3+} salts,

- enrichment of the water with anions, such as e.g. chloride and sulphate,
- reduction of the carbonate hardness, of the HCO_3^- and CO_3^{2-} content and therewith
- reduction of the buffer capacity,
- lowering of the pH level and danger of the acid fall at $\text{KH} = -0^\circ\text{dH}$,
- turbidity of the water and unpleasant flocculating out of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

B) A further example for the mentioned undesired changes is the increase of the nitrate concentration due to continuous introduction of proteins and other nitrogen sources with the feed. All nitrogen sources resulting from the feed, to the greater part proteins, are oxidised microbially via ammonia and nitrite to nitrate. The continuous nitrate increase represents an unnatural loading of the maintenance water which is undesired for the aquarianist. The nitrate content of the starting water is frequently already so high, e.g. at 25 - 50 mg/l, so that the natural NO_3^- concentration of a few mg/l is never achievable by water change.

The following measures are known for the lowering of the nitrate content:

- a) Lowering of the nitrate content by anion exchangers mostly in chloride form. Disadvantageous is hereby the replacement of the nitrate ions by the loading anions of the exchanger, mostly chloride, and the replacement of sulphate and hydrogen carbonate ions. Besides the undesired lowering of the carbonate hardness, the chemical water composition is completely changed.

b) Denitrification in anaerobic medium or in anaerobic reactors. By introduction of practically insoluble organic nitrogen-free material in granulate form in the filter system, anaerobic regions are provided by strong O_2 provisions, in which nitrate is reduced as oxygen source to N_2 . Disadvantageous is:

- the uncertain dosing,
- the uncertain process control and process controllability,
- the sulphate reduction to highly toxic hydrogen sulphide to be expected in the case of small NO_3^- concentrations.

C) The nitrification-caused lowering of the carbonate hardness forms a further example for the mentioned undesired water changes. The oxidation of the continuously supplied organic nitrogen proceeds via the oxidation of ammonia to nitrite made possible by nitrifying bacteria. In the case of this biological process, one mol H^+ ions result per mol ammonia. The liberated H^+ ions react with bases present, mostly hydrogen carbonate as binder of the carbonate hardness with protonisation and reduction of the carbonate hardness.

For the compensation of the carbonate hardness losses (or HCO_3^- losses) but also for the increasing of the carbonate hardness, the following measures are known:

- a) Addition of $NaHCO_3$ and/or Na_2CO_3 as powder or as solution. The process functions dependably but suffers from the following disadvantages:

- In the case of $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ mixtures, it comes to rapid pH increases in the maintenance water which lead to considerable stress of the organism.
- In waters with increased ammonium contents, parallel to the pH increase, inter alia a lethal amount of ammonia is liberated.
- The water solubility of NaHCO_3 is relatively low so that highly concentrated products with convenient use are not possible.

b) Addition of freshly prepared solutions which, besides dissolved calcium hydrogen carbonate, also contain must-free CO_2 . The excess CO_2 can lead to a rapid CO_2 damaging of the organism. Besides the HCO_3^- concentration, the Ca^{2+} concentration is here also increased, which is not always desired.

Furthermore, chemically- and biologically-caused losses of dissolved calcium hydrogen carbonate can bring about undesired water changes. By means of CO_2 consumption and the pH increase involved therewith, the lime/carbonic acid equilibrium is displaced in the direction of lime deposition. The disadvantageous loss of dissolved $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ leads to a corresponding lowering of the calcium concentration and of the HCO_3^- concentration (carbonate hardness lowering).

For the compensation of the losses of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ or of its increasing, the following measures are known:

a) Addition of solutions which, besides $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ also contain much free CO_2 . This measure suffers from the above-described disadvantages. A further disadvantage lies in the laboriousness of the process since the $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solutions

must be laboriously prepared by dissolving of CaCO_3 or Ca(OH)_2 in CO_2 -enriched water. By addition of Mg(OH)_2 or $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2$, a solution can also be prepared which additionally contains $\text{Mg(HCO}_3)_2$.

- b) Addition of solid mixtures which contain equivalent amounts of NaHCO_3 and soluble Ca, Mg salts (mostly chlorides). By dissolving of this mixture in maintenance water, the ions $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{HCO}_3^-$ are introduced. Besides the desired $[\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-]$, the water now also contains the equivalent amount of NaCl (or also Na_2SO_4), which is undesired. The disadvantage of this process consists in the introduction of foreign salts, e.g. NaCl or Na_2SO_4 .

Finally, a consumption of dissolved carbon dioxide also changes the water quality.

Algae, water plants and autotrophic micro-organisms continuously consume dissolved carbon dioxide. Besides the thereby increased pH value, a CO_2 deficiency situation results which acts disadvantageously on chemical and biological processes.

For the compensation of the CO_2 deficiency, the following CO_2 addition measures are known:

- a) Introduction of CO_2 gas from CO_2 pressure bottles.
- Problematical in the case of this method are:
- the difficultly adjustable and controllable dosing,
 - the price,
 - safety risks which are involved with the pressure gas system.

b) CO₂ production by anodic oxidation of a graphite electrode.

The system contains the following disadvantages:

- poor dosability,
- CO₂ peaks due to secondary chemical processes on the cathode, combined with a strong decalcification,
- resulting of oxyhydrogen,
- formation of chlorine in chloride-enriched waters.

c) Production of CO₂ in external fermentation reactors. Here, too, serious, system-caused disadvantages exist, e.g.

- strong temperature dependency of the fermentation process,
- difficultly controllable process,
- very poor dosing possibility and dosing constancy.

The various above-described problems initially appear to be heterogenous and not solvable with one principle.

Surprisingly, it was found that the improvement of the water quality of biological maintenance systems is achievable by agents by means of which are added to the maintenance system singly or in any desired combination the following components:

- a) for the lowering of the phosphate concentration, at least one easily or sparingly soluble Al³⁺, Fe³⁺, TiO²⁺, ZrO²⁺ or Ca²⁺ salt of an organic carboxylic acid possibly in admixture with an organic carboxylic acid;
- b) for the lowering of the nitrate concentration or limitation of the nitrate increase, at least one water-soluble, N-free, biologically decomposable organic compound;

- c) for the increasing of the carbonate hardness or of the HCO_3^- concentration, at least one alkali metal or alkaline earth metal salt of an organic carboxylic acid;
- d) for the increasing of the total hardness or of the concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} hydrogen carbonate, a mixture of at least one Ca^{2+} and Mg^{2+} salt of an organic carboxylic acid, and
- e) for the increasing of the CO_2 concentration, at least one biologically decomposable compound.

Products which, in the form of water additions, stably lessen or solve the above-described problems in toto and without side effects over a long time are hitherto not known.

Now, the task forming the basis of the invention is to develop a water additive which, from a general point of view

- reduces, minimises or eliminates the described changes of quality-determining water parameters,
- considerably prolongs the partial water exchange-free intervals from hitherto 1 to 4 weeks, e.g. to 6 months, and
- thereby makes the aquarium hobby safer, simpler and more attractive.

In particular, in the case of regular use, the water additive should reduce or minimise or eliminate the following chemical changes:

- the phosphate increase,
- the nitrate increase,

- the carbonate hardness loss and the pH lowering,
- the acid fall,
- the consumption of essential trace elements,
- the consumption of water-soluble vitamins of the B group.

Thus, the subject of the invention is a composition for the long-term improvement of the water quality of biological maintenance systems characterised by a content of

- 1) at least one easily or sparingly soluble Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} or ZrO^{2+} salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with an organic carboxylic acid;
- 2) at least one water-soluble, N-free, biologically decomposable organic compound;
- 3) at least one soluble alkali metal or alkaline earth metal salt of an organic carboxylic acid; and
- 4) at least one Mg^{2+} salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with at least one Ca^{2+} salt of an organic carboxylic acid, as well as
- 5) trace elements and vitamins, especially water-soluble vitamins of the B series.

Surprisingly, it was possible to combine the above-mentioned individual components to a single active material combination for a more comprehensive chemical/microbiological water processing.

In addition to the components necessary for the removal of the initially described partial problems, the resulting composition can also contain all essential trace elements and water-soluble vitamins, especially those of the B group.

The use of only a single water treatment agent in the form of a combination product is, for the aquarianist, considerably more pleasant, simpler and safer than various uses of individual problem solvers.

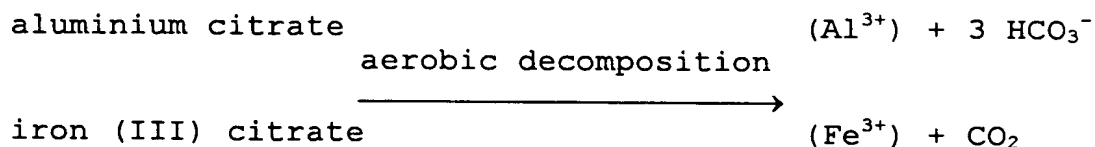
The new composition (in the form of a combination preparation) for the combined problem solving contains the following individual components:

A) Components for the prevention of the phosphate increase or for the reduction of the phosphate concentration:

This function is fulfilled by easily or sparingly soluble Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} or ZrO^{2+} salts of organic carboxylic acids, e.g. their acetates, formates, tartrates and especially citrates. Besides the strongly phosphate binding metal ions Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} or ZrO^{2+} , calcium salts of organic carboxylic acids can also be used in similar manner, however with considerably smaller phosphate elimination ability. Mixtures of the salts of organic acids with the basic organic acids or other organic acids are also usable with the same success, e.g.

aluminium citrate plus citric acid,
iron (III) citrate plus citric acid,
iron (III) citrate plus tartaric acid.

The principle is illustrated in the following for Al^{3+} and Fe^{3+} salts but applies correspondingly for TiO^{2+} and ZrO^{2+} salts. If Al^{3+} and/or Fe^{3+} salts of carboxylic acids are added to the maintenance water, then initially no flocculation and turbidity is observed. Only in the case of the aerobic biological breakdown in the filter system according to



In the case of directly following formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Fe}(\text{OH})_3$ according to



is phosphate added and precipitated out together with the hydroxides.

The precipitated metal hydroxides with co-flocculated phosphate collect in the filter sludge and are eliminated in the case of the regular filter cleaning.

By means of regular addition of organic metal salts, e.g. as aqueous solution, to the maintenance water, the phosphate increase can be completely prevented.

In contradistinction to the phosphate precipitation with inorganic Al^{3+} or Fe^{3+} salts, the phosphate precipitation according to the invention contains serious and surprising advantages:

- no turbidity and flock formation results in the water,
- the process takes place substantially in the biologically active filter system,
- the organic metal salts behave toxicologically neutral, ecologically neutral, carbonate hardness neutral,
- no enriching foreign ions are added,
- by aerobic breakdown of the carboxylic acid anions, only CO_2 is produced which positively influences the CO_2 content or, in part compensates the CO_2 consumption.

The adjusted phosphate concentrations are typical for each metal:

for Fe citrate: about 0.0 - 0.2 mg/l
for Al citrate: about 0.0 - 0.5 mg/l
for Ca citrate: about 0.5 - 1.5 mg/l.

Aluminium citrate and/or iron citrate are preferably used. The concentration of use in the maintenance water amounts to 0.5 - 50 mg/l, preferably 0.5 - 10 mg/l, in the case of a dosing of one to three times per week.

B) Components for the prevention or limiting of the nitrate increase:

If to the maintenance water are regularly added N-free, organic, decomposable substances, also without the presence of anaerobic reactors, the increase of the nitrate concentration is slowed down or limited and a nitrate

concentration is achieved which levels out at an average level. Without treatment with these water additives according to the invention, the nitrate content increases monotonously and unlimitedly. Since the reason for the limited or braked nitrate increase lies in a partial denitrification in anaerobic micro-regions in the filter, parallel to the slowing down or limitation of the nitrate increase, the nitrification-caused loss of carbonate hardness (HCO_3^- concentration) is also inhibited or limited.

As nitrate-reducing, water-soluble compounds, there can, in principle, be used all biologically decomposable organic compounds but preferably aliphatic compounds, such as for example alcohols, e.g. glycerol, sorbitol or ethanol, sugars, e.g. pentoses, hexoses or saccharose, or carboxylic acids, e.g. acetic acid, citric acid, lactic acid or tartaric acid. Combinations of, in each case, the same amount parts of citric acid and saccharose or acetic acid and saccharose have also proved to be useful.

Acetic acid, tartaric acid, citric acid, glycerol, glucose, saccharose are preferably used, whereby a combination of citric acid, tartaric acid and saccharose has proved to be especially good.

The concentrations of use in maintenance water amounts to for citric acid 0.5 - 100 mg/l, preferably 1 - 20 mg/l; for saccharose to 0.5 - 50 mg/l, preferably 1 - 20 mg/l, and for tartaric acid to 0.5 - 50 mg/l, preferably 1 - 20 mg/l, in the case of a dosing of one to three times per week.

Parallel to the NO_3^- stabilising, there is also achieved a stabilising of the carbonate hardness at minimum values, below which the carbonate hardness does not sink further.

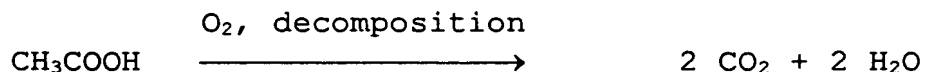
The added compounds are completely broken down to H_2O and CO_2 . The CO_2 formed is used as C-sources by plants, algae and nitrifying bacteria.

By introduction of an aeration, the CO_2 -concentration can, according to need, be corrected downwardly.

- C) Components for the compensation of the losses of carbonate hardness or hydrogen carbonate:

In the case of the present solution according to the invention, one uses the following microbiological/chemical principle with use of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Sr^{2+} salts of aliphatic carboxylic acids, such as e.g. acetic acid, lactic acid, citric acid, tartaric acid, formic acid, propionic acid, malic acid and the like.

If carboxylic acids, e.g. acetic acid, are broken down microbiologically, there results only H_2O and CO_2 :



If, on the other hand, one subjects salts of the carboxylic acids to the microbiological decomposition, then, besides CO_2 , corresponding to the number of the introduced negative charges of the anions, hydrogen carbonate is also formed.

O_2 , decomposition



By the introduction of salts of carboxylic acids into the maintenance water, after biological decomposition the hydrogen carbonates are formed.

On the example for sodium hydrogen carbonate from organic sodium salts, e.g. Na acetate, Na citrate, may not act very spectacularly since NaHCO_3 itself is very easily accessible. However, even here, in the case of liquid compositions, there exists the great advantage of the mostly - in comparison with NaHCO_3 very high solubility, for example of Na acetate, which permits the high product concentrations and ranges.

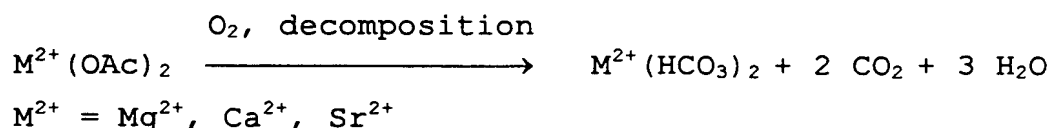
A further advantage of the use of organic Na salts instead of NaHCO_3 or Na_2CO_3 consists in the pH neutral use;

- The Na salt of organic carboxylic acids acts pH neutral, can with excess carboxylic acid(s) even adjust acidically in the product. This is, of course, not possible with NaHCO_3 or Na_2CO_3 .
- In the case of the biological breakdown, there still results (except in the case of formates) CO_2 which also counters a pH increase.

Even better recognisable are the advantages of the problem solution according to the invention when one considers the introduction of the hydrogen carbonates of the alkaline earth metals Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} which, as known, are not available as substances. By addition of the soluble Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} salts of organic carboxylic acids, in the

maintenance water there can be built up without problem the desired concentrations of the hydrocarbonates.

Example: (acetate)



The dosing is orientated to the desired adjustment or increasing of the carbonate hardness or of the HCO_3^- concentration. 1 mMol/l Na salt of organic carboxylic acids increases the carbonate hardness by 2.8°dH, 1 mMol/l Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} salts of organic carboxylic acids increases the carbonate hardness by 5.6°dH.

As carboxylic acid, there can be used:

- a) for Na + salts:
practically all aliphatic carboxylic acids,
especially acetic acid, lactic acid, citric acid,
tartaric acid and the like.
- b) for Mg^{2+} salts:
practically all aliphatic carboxylic acids,
especially acetic acid, lactic acid, citric acid,
tartaric acid and the like.
- c) for Ca^{2+} salts:
all aliphatic carboxylic acids which form water-
soluble Ca^{2+} salts, especially formic acid, acetic
acid, propionic acid, lactic acid, malic acid and the
like.

d) for Sr^{2+} salts:

all aliphatic carboxylic acids which form water-soluble Sr^{2+} salts, especially formic acid, acetic acid, propionic acid, lactic acid, malic acid and the like.

Na^+ and Mg^{2+} salts of citric acid and tartaric acid are preferably used. Because of the normally high Ca^{2+} content of the starting water, Ca^{2+} salts can be omitted; an admixing is, however, generally possible if acids are used which form soluble Ca salts.

The carbonate hardness added to the maintenance water expediently one to three times a week amounts to 0.05 - 5°dH, preferably 0.1 - 1.0°dH. This is achieved by the corresponding addition of 0.018 - 1.8 mMol/l alkali metal salts, preferably 0.036 - 0.36 mMol/l or 0.009 - 0.9 mMol/l alkaline earth metal salts, preferably 0.018 - 0.18 mmol, or corresponding mixtures of alkali metal and alkaline earth metal salts.

D) Components for the increasing of the total hardness:

With the supplying of Mg^{2+} salts (and Ca^{2+} salts) of organic carboxylic acids for the increasing of the carbonate hardness as described under C) is automatically bound an increasing of the total hardness. The advantages are:

- very simple and sure, defined adjustment and increasing of the total hardness,
- problem-free preparation and use of product compositions, especially liquid solutions,
- no introduction of undesired foreign ions,

- easy adjustment of all desired Mg:Ca ratios from $\infty:1$ to $1:\infty$,
- only controlled amounts of CO_2 are produced, which serve plants, algae and autotrophic micro-organisms for the C-supplying,
- besides the here-described Mg^{2+} and Ca^{2+} hydrogen carbonates formed from organic salts, there can also be added other inorganic Mg^{2+} , Ca^{2+} salts, such as e.g. chlorides and sulphates, so that every possible or required chemical composition of the total hardness can be realised.

Mg^{2+} salts (if required, also Ca^{2+} salts) of citric acid and tartaric acid are preferably used.

The total hardness added to the maintenance water one to three times a week as magnesium hardness amounts to 0.01 - 2°dH, preferably 0.01 - 1°dH, which corresponds to 0.0018 - 0.36 mMol/l, preferably 0.018 - 0.18 mMol/l magnesium salt.

E) Components for the increasing of the CO_2 concentration:

In the case of the definition of the above components A) to D), it has already been described that, in the case of the biological decomposition of organic compounds in the maintenance system, CO_2 is formed. This can be built up to an internal, microbiologically-working CO_2 supply system. A continuous and sufficient but not yet organism-damaging supply of CO_2 to the maintenance water fulfils various important functions:

- carbon fertilising of plant organisms,

- carbon supplying of the autotrophic micro-organisms, especially the nitrificants,
- prevention of the pH increase caused by CO₂ consumption,
- adjustment of a definite pH value by adjustment of the HCO₃⁻/CO₂ acid-base equilibrium,
- intervention into the lime/CO₂ equilibrium and prevention of the chemical and biological lime precipitation.

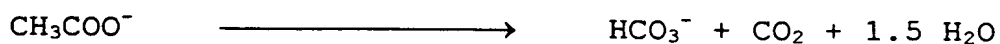
It has been shown that CO₂ concentrations between 1 and 25 mg/l, preferably 5 - 15 mg/l, lie in the optimum range. Potential CO₂ damagings of fish and other water organisms do not here occur. Since CO₂ is continuously used up in the maintenance system and losses occur into the atmosphere, CO₂ must be dosed in the correct amounts to the maintenance water. This can be achieved very easily by a dosing to be carried out one to three times a week of biologically decomposable organic carboxylic acids, alcohols and sugars. The following compounds have proved to be especially useful:

- a) carboxylic acids: formic acid, oxalic acid, acetic acid, lactic acid, citric acid, malic acid, tartaric acid,
- b) alcohols: ethanol, glycerol, sorbitol,
- c) sugars: pentoses, hexoses, saccharose.

If one doses the carboxylic acids alone, then, in a chemical reaction, from the hydrogen carbonate supply there is immediately liberated the equivalent amoun of CO₂:



In the case of the subsequent biological breakdown of the carboxylic acid anion, the consumed hydrogen carbonate is again slowly produced (within a few hours to 24 hours) and further CO_2 formed:



Consequently, carboxylic acids produce CO_2 in a stepped process:

- a) in a secondary reaction by protonisation of HCO_3^- ,
- b) in a reaction lasting a few hours up to 24 hours by oxidative biological breakdown.

Alcohols and sugars added to the maintenance system are subsequently broken down to H_2O and CO_2 by the relatively slow microbiological reaction.

By choice of combinations of different C-sources with differing rate of CO_2 liberation, there can be achieved a very uniform CO_2 introduction, e.g. by the combination of citric acid and saccharose or acetic acid and saccharose.

The maximum formed CO_2 concentration in the maintenance water (after complete breakdown of the organic additives) amounts to 1 - 100 mg/l, preferably 5 - 50 mg/l in the case of a dosing of one to three times per week.

By means of biological consumption by plant organisms and autotrophic bacteria, as well as by a continuous weak aeration, the CO_2 concentration maxima are quickly levelled off.

F) Components for the increasing of the concentration or compensation of the continuous losses of essential trace elements:

In the following Table 1 are listed the general and preferred concentration ranges of the trace element used.

In order to avoid an accumulation of non-decomposable complex formers, all metallic complex-forming trace elements are added to the maintenance water in the form of citrates, tartrates and the like.

Table 1

	concentration in the maintenance water		
trace element	total concentration	preferred concentration range	complex-bound
iron	1 - 100 µg/l	2 - 20 µg/l	yes
boric acid	0.5 - 50 µg/l	0.5 - 10 µg/l	no
bromide	0.1 - 100 µg/l	0.1 - 5 µg/l	no
iodide	0.01 - 100 µg/l	0.1 - 10 µg/l	no
lithium	1 - 200 ng/l	5 - 100 ng/l	no

tin	1 - 200 ng/l	5 - 100 ng/l	yes
manganese	0.1 - 100 µg/l	0.2 - 20 µg/l	yes
zinc	0.1 - 100 µg/l	0.1 - 10 µg/l	yes
nickel	0.01 - 20 µg/l	0.05 - 5 µg/l	yes
copper	0.01 - 20 µg/l	0.05 - 5 µg/l	yes
vanadium	1 - 500 ng/l	5 - 100 ng/l	yes
molybdenum	1 - 500 ng/l	5 - 100 ng/l	no
cobalt	0.1 - 50 ng/l	0.5 - 20 ng/l	yes

The trace elements are dosed with the combination agent according to the invention to the maintenance water one to three times a week.

- G) Components for the increasing of the concentration or compensation of the continuous consumption of the water-soluble vitamins of the B group:

In the following Table 2 are listed the general and preferred concentration ranges of the water-soluble vitamins of the B group introduced into the maintenance water:

Table 2

	concentration in the maintenance water	
vitamin	total concentration	preferred concentration range
B1	0.1 - 100 µg/l	0.1 - 50 µg/l
B2	0.05 - 50 µg/l	0.05 - 10 µg/l
B6	0.01 - 30 µg/l	0.05 - 10 µg/l
B12	0.05 - 50 ng/l	0.05 - 10 ng/l
nicotinic acid amide	0.1 - 50 µg/l	0.1 - 20 µg/l
panthenol	0.1 - 100 µg/l	0.1 - 10 µg/l
biotin	0.01 - 10 µg/l	0.01 - 1 µg/l

The vitamins are dosed with the active material combination one to three times per week.

The following embodimental example is to explain the invention in more detail.

Embodimental example

To completely set up, planted, filtered and weakly aerated warm water aquaria (70 l contents occupied by 10 - 20 average sized tropical fish) were added once a week the above-described components for the prolongation of the water change interval in the form of a combination agent.

In the case of a dosing of 1 ml of solution of the composition per 4 litres of aquarium water, the active material concentration set out in the following Table 3 were achieved:

Table 3

component	concentration in the maintenance water	added hardness
citric acid	11.0 mg/l	
tartaric acid	3.5 mg/l	
saccharose	5.0 mg/l	
iron citrate	2.5 mg/l	
NaHCO ₃	-	0.3 °dH
Mg(HCO ₃) ₂ total hardness	-	0.1 °dH

carbonate hardness	-	0.4 °dH
Fe ³⁺	13.0 µg/l	
H ₃ BO ₃	6.0 µg/l	
Br ⁻	1.0 µg/l	
I ⁻	1.0 µg/l	
Li ⁺	50.0 ng/l	
Sn ²⁺	50.0 ng/l	
Mn ²⁺	3.0 µg/l	
Zn ²⁺	1.5 µg/l	
Ni ²⁺	0.3 µg/l	
Cu ²⁺	0.3 µg/l	
V	50.0 ng/l	
Mo	50.0 ng/l	
Co	8.0 ng/l	
B1	10.0 µg/l	

B2	0.6 µg/l	
B6	0.3 µg/l	
B12	0.7 ng/l	
nicotinic acid amide	3.0 µg/l	
panthenol	1.3 µg/l	
biotin	0.1 µg/l	

The aquaria were maintained for 6 months without water change. Evaporated water was supplemented by demineralised water in order to provide a worst-case situation with regard to KH (carbonate hardness) losses, pH fall.

During the whole experimental time, the following parameters of the maintenance water were monitored:

1. Phosphate concentration:

In the whole experimental period, the phosphate concentration remained below 0.1 - 0.2 mg/l.

2. Nitrate concentration:

Even with very low weekly supply of nitrate-lowering components (citric acid, saccharose, tartaric acid), the NO₃ content increased up to about 100 - 140 mg/l and then remained constant. By doubling of the nitrate-lowering components, the nitrate maximum

would be held at 50 - 70 mg/l and in the case of a dosing of this amount every 2 days, the NO_3 content would not increase considerably over the initial concentration of about 15 - 20 mg/l.

3. Carbonate hardness content, pH value:

The weekly introduced amount of carbonate hardness (together 0.4°dH) was sufficient for the compensation of the KH losses. The acid fall could therewith be dependably hindered, the pH value was stabilised in the range of pH 7.3 - 8.0.

4. Introduction of CO_2 :

The weekly dosing in of decomposable organic compounds (citric acid, tartaric acid, saccharose, iron citrate, sodium citrate, magnesium citrate) provided for the liberation of sufficient CO_2 in order to cover the weekly CO_2 requirement of the aquarium in sufficient measure.

The CO_2 concentration thereby remained between 2.5 and 25 mg/l CO_2 .

5. Supplementing of the trace elements:

The weekly dosing in of the trace elements set out in Table 1 (Fe to Co) continuously compensated for the losses due to trace element consumption or elimination, recognisable by the very good plant growth and vital healthy fish. The fish losses were nil.

6. Supplementing of the water-soluble vitamins:

The B-vitamins set out in Table 2 (B1 to biotin) were added weekly to the aquarium water in the stated concentration of use.

7. General biological assessment of the test aquaria 7 months without water change:
- The aquaria treated once a week with the composition according to the invention showed, in comparison with the untreated control aquaria
- a lower fish mortality (in the whole time period, no fish died),
 - a clearly improved growth and appearance of the water plants,
 - less algal growth.

The status of the aquaria was so favourable that even a still further extended elongation of the water exchange-free period appeared possible, for example 9 to 12 months.

Composition, preparation, form of administration of the combination product or preparation according to the invention:

The exact composition of the combination product or preparation is derived from

- the active material concentrations to be introduced into the maintenance water (e.g. the concentrations set out in Table 3 for the weekly dosing and the raw materials or active material precursors derived therefrom);
- the amount of water to be prepared or to be stabilised (e.g. 1 packing for 100 - 1000 l of aquarium water);
- the dosing frequency, e.g.

- daily
- every 2 days
- 2 x per week is preferred.

The combination agents according to the invention can be made available in the form of concentrates, aqueous solutions or solid compositions, such as e.g. powders, granulates, extrudates, tablets, pearls or in capsules.

Besides the pure active materials or active material precursors, the compositions can contain further components corresponding to the prior art, for example preserving agents, thickeners, 1 x week, 1 x per 2 weeks suspension stabilisers for liquid compositions, colouring materials, technological adjuvants for the granulation, tableting or extruding, flow improvers in the case of powders.

Patent Claims

1. Water treatment agent for the long-term improvement of the water quality of biological maintenance systems, characterised by a content of
 - a) at least one easily or sparingly soluble Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} or ZrO^{2+} salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with an organic carboxylic acid;
 - b) at least one water-soluble N-free, biologically decomposable organic compound;
 - c) at least one soluble alkali metal or alkaline earth metal salt of an organic carboxylic acid and
 - d) at least one Mg^{2+} salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with at least one Ca^{2+} salt of an organic carboxylic acid, as well as
 - e) trace elements and vitamins, especially water-soluble vitamins of the B series.
2. Agent according to claim 1 containing
 - a) an Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} and/or ZrO^{2+} acetate, formate, tartrate and/or especially citrate;
 - b) at least one carboxylic acid, an alcohol and/or a sugar;

- c) an alkali metal or alkaline earth metal salt of citric, acetic, lactic, tartaric, formic or malic acid and
 - d) a Ca^{2+} or Mg^{2+} salt or a mixture of Ca^{2+} and Mg^{2+} salts of organic carboxylic acids, as well as
 - e) trace elements and vitamins, especially water-soluble vitamins of the B series.
3. Agent according to claim 1 or 2, containing aluminium citrate and/or iron citrate as component a).
 4. Agent according to claim 1 or 2, containing as component b) acetic, citric, tartaric or lactic acid, glycerol, sorbitol or ethanol or a pentose, a hexose or saccharose.
 5. Agent according to claim 4 containing as component b) a combination of citric acid, tartaric acid and saccharose.
 6. Agent according to claim 1 or 2 containing as component d) a sodium and/or magnesium salt of citric and/or tartaric acid.
 7. Agent according to claim 1 or 2 containing as component e) magnesium citrate and/or tartrate, possibly in admixture with calcium citrate and/or tartrate.
 8. Agent according to claim 1 or 2 containing as trace elements iron, boric acid, bromide, iodide, lithium, tin, manganese, zinc, nickel, copper, vanadium, molybdenum and/or cobalt.

9. Agent according to claim 1 or 2 containing as vitamins vitamin B1, B2, B6, B12, nicotinic acid amide, panthenol and/or biotin.
10. Agent according to claims 1 to 9 containing, per dosage unit for 1 l of maintenance water, the components in the following amounts:
 - a) 0.5 - 50 mg, preferably 0.5 - 10 mg;
 - b) one or more organic compounds, preferably citric acid, saccharose and/or tartaric acid, in each case 0.5 - 100 mg, preferably 0.5 - 50 mg, especially preferably 1 - 20 mg;
 - c) 0.018 - 1.8 mmol alkali metal salt, preferably 0.036 - 0.36 mmol, or 0.009 - 0.9 mmol alkaline earth metal salt, preferably 0.018 - 0.18 mmol, or corresponding mixtures of alkaline earth and alkali metal salts;
 - d) 0.0018 - 0.36 mmol magnesium salt, preferably 0.018 - 0.18 mmol;
 - e) 1 - 100 µg iron, preferably 2 - 20 µg;
0.5 - 50 µg boric acid, preferably 0.5 - 10 µg;
0.1 - 100 µg bromide, preferably 0.1 - 5 µg;
0.01 - 100 µg iodide, preferably 0.1 - 10 µg;
1 - 200 ng lithium, preferably 5 - 100 ng;
1 - 200 ng tin, preferably 5 - 100 ng;
0.1 - 100 µg manganese, preferably 0.2 - 20 µg;
0.1 - 100 µg zinc, preferably 0.1 - 10 µg;
0.01 - 20 µg nickel, preferably 0.05 - 5 µg;

0.01 - 20 μg copper, preferably 0.05 - 5 μg ;
1 - 500 ng vanadium, preferably 5 - 100 ng;
1 - 500 ng molybdenum, preferably 5 - 100 ng;
0.1 - 50 ng cobalt, preferably 0.5 - 20 ng;
0.1 100 μg vitamin B1, preferably 0.1 50 μg ;
0.05 50 μg vitamin B2, preferably 0.05 10 μg ;
0.01 30 μg vitamin B6, preferably 0.05 10 μg ;
0.05 - 50 ng vitamin B12, preferably 0.1 - 10 ng;
0.1 - 50 μg nicotinic acid amide, preferably 0.1 - 20
 μg ;
0.1 - 100 μg panthenol, preferably 0.1 - 10 μg ; and
0.01 - 10 μg biotin, preferably 0.01 - 1 μg .

Summary

There is described a composition for the long-term improvement of the water quality of biological maintenance systems characterised by a content of

- 1) at least one easily or sparingly soluble Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} or ZrO^{2+} salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with an organic carboxylic acid;
- 2) at least one water-soluble N-free, biologically decomposable organic compound;
- 3) at least one soluble alkali metal or alkaline earth metal salt of an organic carboxylic acid and
- 4) at least one Mg^{2+} salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with at least one Ca^{2+} salt of an organic carboxylic acid, as well as
- 5) trace elements and vitamins, especially water-soluble vitamins of the B series.

With the help of the described composition, changes of the water quality-determining parameters can be reduced, minimised or eliminated and thus a significant reduction of the partial water exchange frequency or a distinct prolongation of the water exchange-free intervals achieved therewith.

